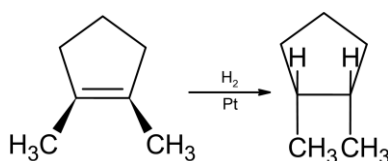
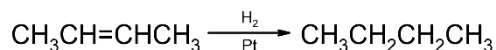


Alkeny, alkiny. Addycja elektrofilowa (A_E) i rodnikowa (A_R).

Reakcje alkenów

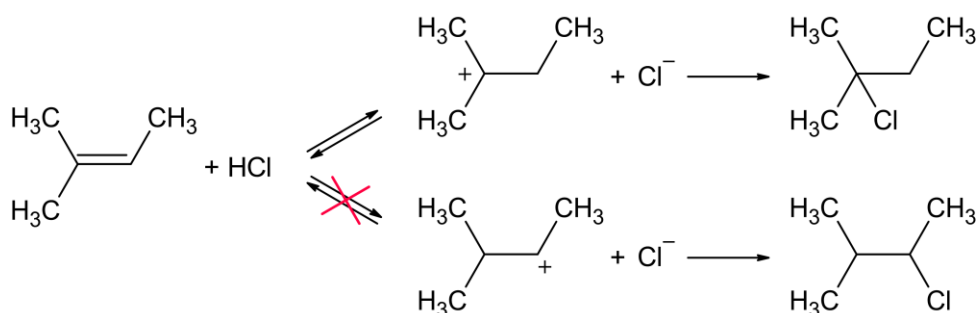
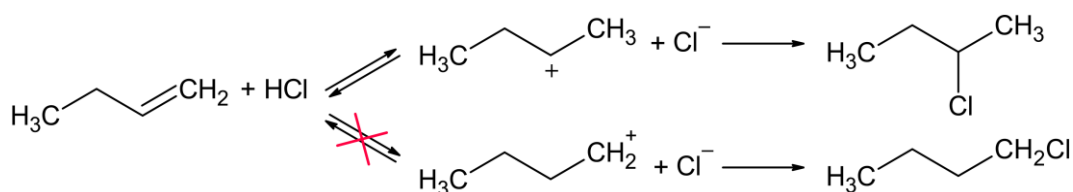
Uwodornienie:

Przykładem reakcji addycji jest przyłączenie do wiązania podwójnego cząsteczki wodoru:



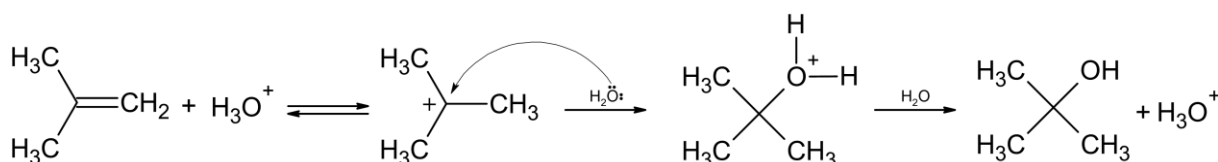
Addycja halogenowodorów i wody:

Reakcja addycji HX do wiązania podwójnego jest reakcją regioselektywną, co oznacza, że jeden z możliwych izomerów konstytucyjnych powstaje jako jedyny lub w znacznej przewadze (produkt główny). Ilustrują to przedstawione przykłady:



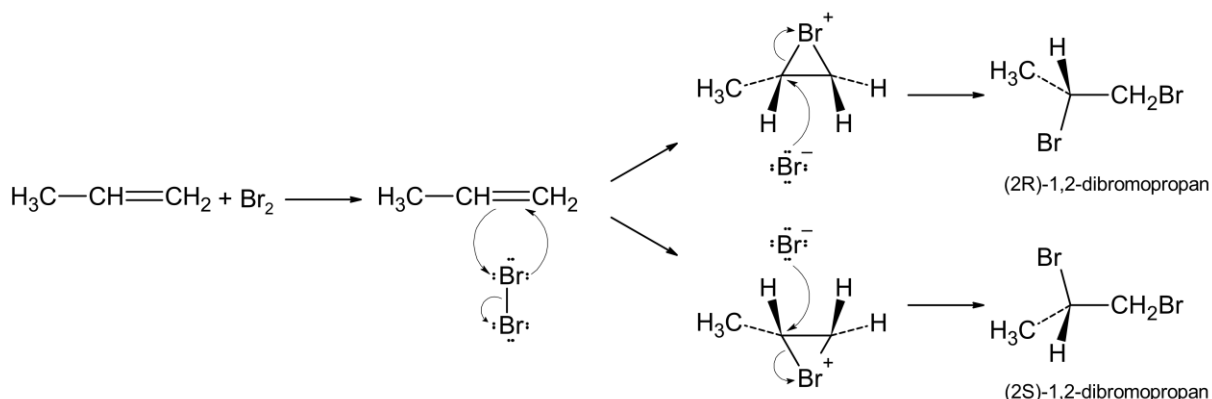
Kierunek przyłączenia halogenowodoru można przewidzieć na podstawie doświadczalnej reguły Markownikowa, która mówi, że proton przyłącza się do tego atomu węgla w substracie, przy którym znajduje się więcej atomów wodoru.

Reakcją przebiegającą według przedstawionego mechanizmu jest także przyłączenie wody do wiązania podwójnego. Katalizatorem reakcji jest kwas mineralny, najczęściej siarkowy, będący źródłem protonu pełniącego rolę elektrofilu:



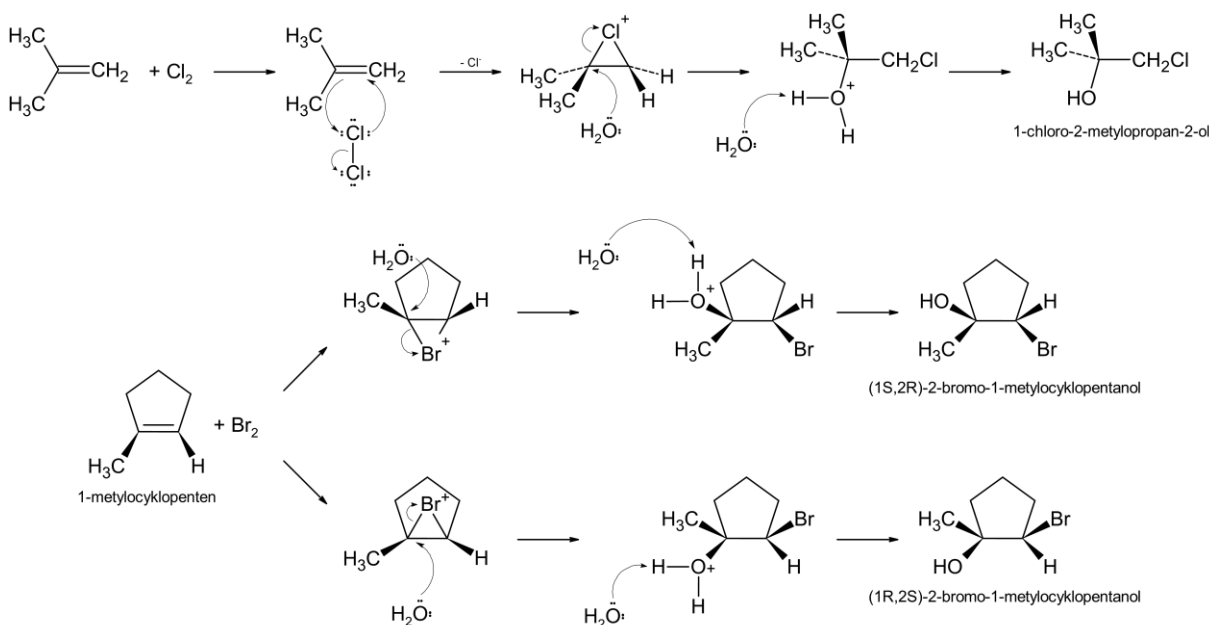
Przyłączenie chloru lub bromu w obojętnym rozpuszczalniku organicznym

Innym przykładem przyłączenia elektrofilowego do wiązania podwójnego jest reakcja z chlorem lub bromem w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Mechanizm tej reakcji przedstawiono na przykładzie reakcji propenu z bromem:



Przyłączenie chloru lub bromu w roztworze wodnym:

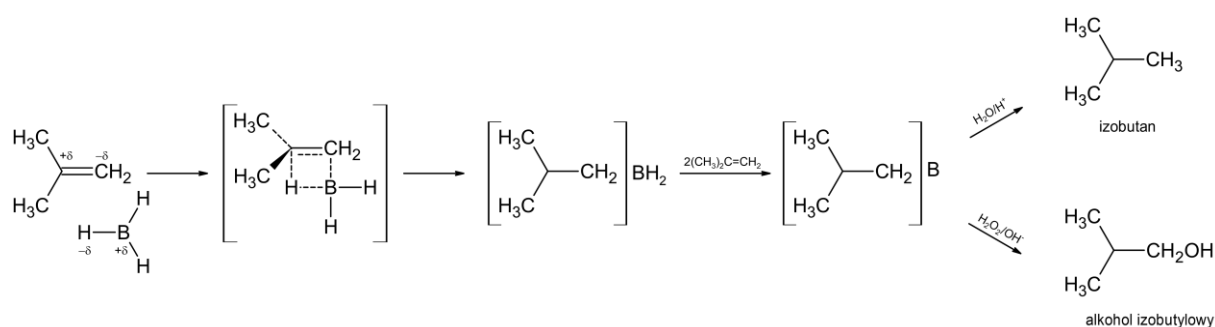
Według podobnego mechanizmu przebiega reakcja alkenu z wodnym roztworem bromu bądź chloru. W tym przypadku jednak nukleofilem przyłączającym się do kationu halogenowego jest cząsteczka wody. Dzieje się tak, ponieważ jej stężenie jest nieporównywalnie większe od stężenia anionów halogenkowych. Produktami reakcji są związki posiadające atom fluorowca i grupę hydroksylową przy sąsiednich atomach węgla, tzw. wicynalne (vic) halogenohydryny. Jak można wywnioskować na podstawie budowy produktów powstających w podanych przykładach, reakcja jest regio- i stereoselektywna.



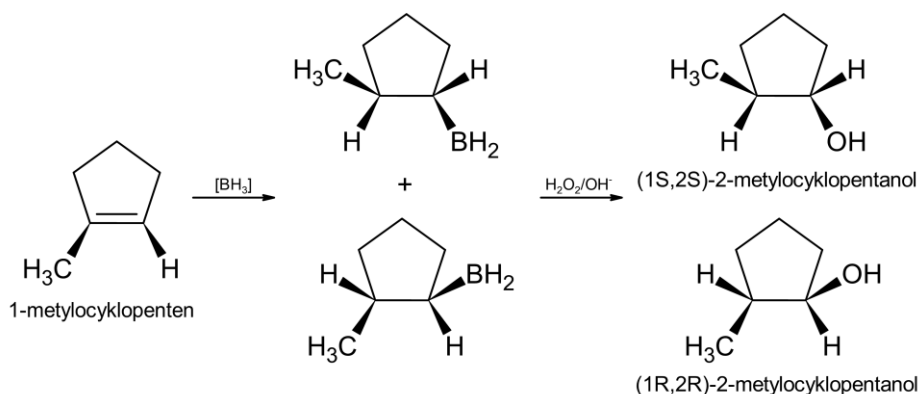
Borowodorowanie:

Borowodor występuje w postaci dimeru o wzorze B_2H_6 . W reakcji przyłączenia do wiązania podwójnego związek ten zachowuje się tak, jak gdyby miał budowę monomeryczną i dlatego w schematach reakcji często zaznacza się go jako $[\text{BH}_3]$. Na skutek większej elektroujemności wodoru wiązanie B-H jest spolaryzowane w kierunku atomu wodoru. Atom ten

wykazuje zatem charakter anionu wodorkowego. Jednocześnie atom boru, posiadając nieobsadzony elektronami orbital p, ma właściwości elektrofilowe. W niesymetrycznie podstawionych alkenach, na skutek wpływu podstawników alkilowych, elektrony wiązania π są spolaryzowane; wiązanie podwójne jest dipolem z ujemnym biegunem na mniej podstawionym atomie węgla. Kierunek przyłączenia cząsteczki borowodoru jest zdeterminowany powyższym rozkładem ładunków. Atom wodoru łączy się z bardziej podstawionym, a atom boru z mniej podstawionym atomem węgla. Przyłączenie to następuje jednocześnie, z tej samej strony płaszczyzny wyznaczonej przez wiązania a podwójnie związanych atomów węgla (syn addycja). Jest to więc reakcja regio- i stereoselektywna. Produktem przyłączenia jest trialkilboran, który następnie można poddać hydrolizie w środowisku kwaśnym, otrzymując alkan lub utlenić nadtlenkiem wodoru w zasadowym środowisku do alkoholu.



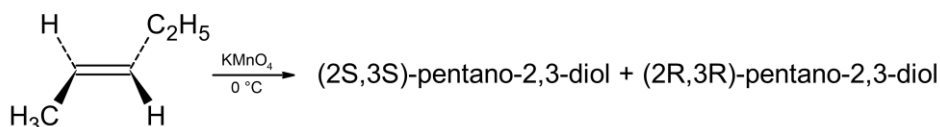
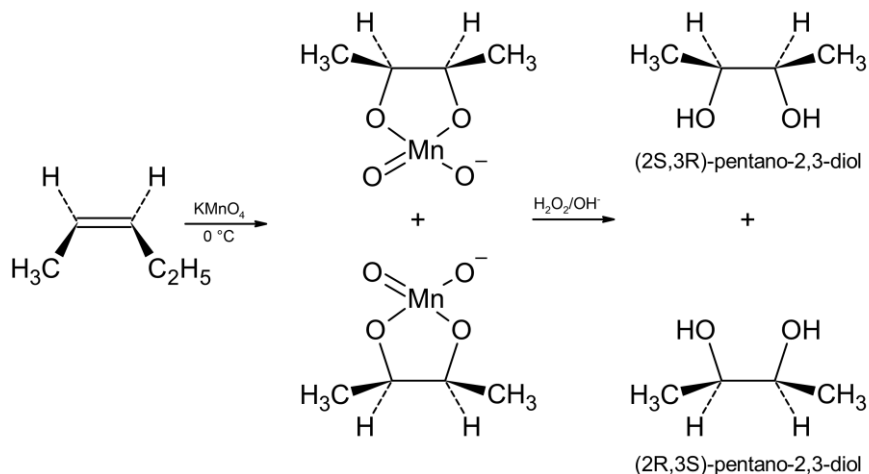
Reakcja utleniania trialkilboranu ma duże znaczenie w syntezie, ponieważ w jej wyniku otrzymuje się alkohol, który formalnie jest produktem niezgodnego z regułą Markownikowa przyłączenia wody do wiązania podwójnego. Etap utleniania nie zmienia istniejącej w trialkilboranie konfiguracji podstawników



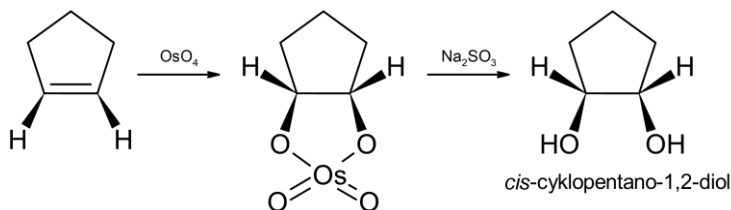
Utlenianie wiązania podwójnego:

Produkty otrzymywane w reakcji utleniania wiązania podwójnego zależą od rodzaju użytego utleniacza i zastosowanych warunków reakcji. Tanim i skutecznym utleniaczem jest wodny roztwór manganianu(VII) potasu. Działanie tym odczynnikami na alken w temperaturze bliskiej 0°C prowadzi do otrzymania diolu. Reakcja jest stereoselektywna. Konfiguracja powstających produktów jest określona przez fakt, że anion nadmanganianowy przyłącza się atomami tlenu jednocześnie do obu atomów węgla (syn addycja). W przypadku cykloalkenów otrzymuje się *cis*-diole. Konfiguracja dioli otrzymanych z alkenów łańcuchowych zależy od budowy przestrzennej tych ostatnich. Manganian(VII) potasu jest silnym utleniaczem,

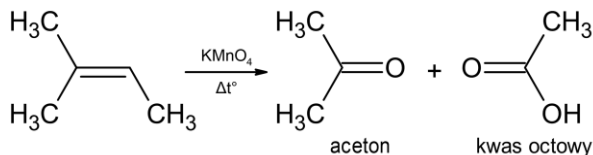
dlatego reakcje przeprowadza się w niskiej temperaturze, używając jego rozcieńczonych zasadowych roztworów, aby zapobiec dalszemu utlenianiu dioli.



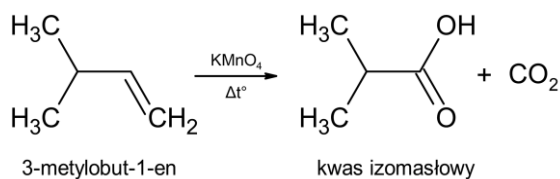
Podobny przebieg ma reakcja utleniania alkenów tetratlenkiem osmu. W przeciwieństwie do nadmanganianu potasu odczynnik ten tworzy trwałe połączenia z alkenami, z których po redukcji siarczanem(IV) sodu otrzymuje się diole.



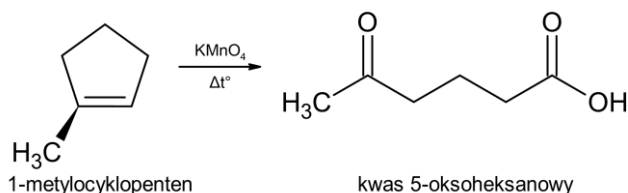
Podczas utleniania alkenów wodnym roztworem manganianu(VII) potasu w podwyższonej temperaturze następuje rozerwanie łańcucha węglowego w miejscu podwójnego wiązania i, w zależności od liczby podstawników, atomy węgla tworzące to wiązanie są przekształcane w grupy ketonowe lub karboksylowe.



Ugrupowanie CH₂ w alkenach z terminalnym wiązaniem podwójnym jest utleniane w tych warunkach do ditlenku węgla, np.:

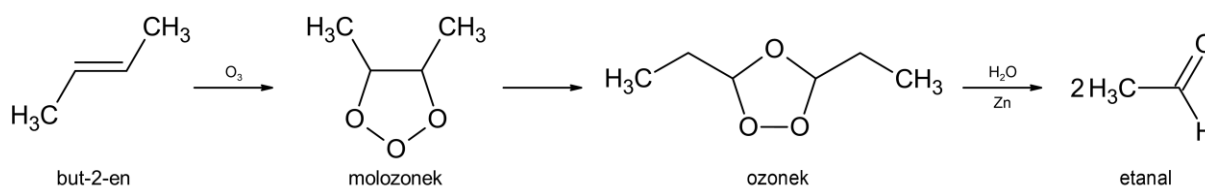


Utlenianie cykloalkenów prowadzi do rozerwania pierścienia i utworzenia łańcuchowego związku dikarbonylowego, np.:

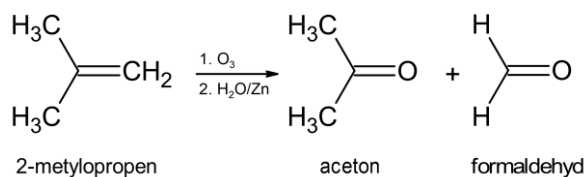


Reakcja ozonolizy:

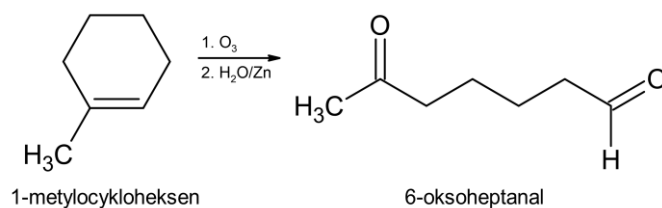
Innym sposobem utleniania wiązania podwójnego prowadzącym do rozpadu łańcucha węglowego jest działanie na alken ozonem. W pierwszym etapie cząsteczka ozonu przyłącza się do wiązania podwójnego, tworząc tzw. molozonek, który następnie ulega przegrupowaniu do ozonku. W wyniku hydrolizy ozonku, w zależności od liczby podstawników przy wiązaniu podwójnym, powstają ketony lub aldehydy:



Ugrupowanie =CH₂ alkenów z terminalnym wiązaniem podwójnym przekształca się w formaldehyd (metanal):

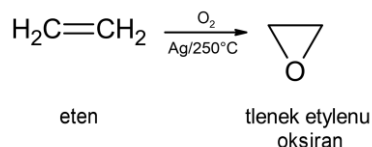


Podczas hydrolizy ozonku powstaje nadtlenek wodoru, związek utleniający aldehydy do kwasów. W celu zapobieżenia tej reakcji hydrolizę ozonku przeprowadza się w obecności reduktora, np. pyłu cynkowego. Produktami ozonolizy cykloalkenów są acykliczne związki dikarbonylowe, np.:

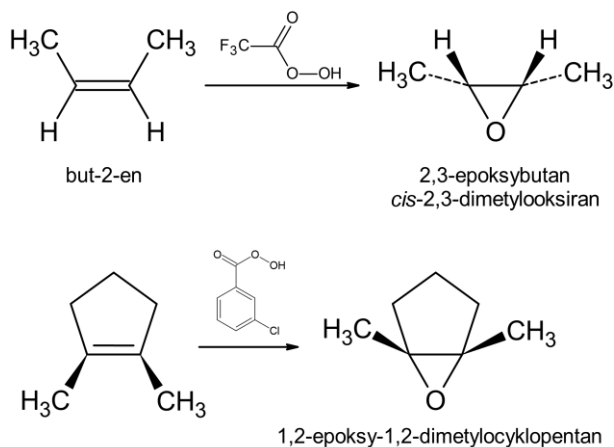


Otrzymywanie oksiranów (epoksydów)

Alkeny można utlenić do epoksyzwiązków (oksiranów). Ich właściwości i znaczenie preparatywne będzie omówione przy okazji omawiania epoksydów. Najprostszy przedstawiciel tej grupy związków, tlenek etylenu (oksiran), ze względu na szerokie zastosowanie w syntezie, jest produkowany na dużą skalę przez utlenienie etylenu powietrzem w wysokiej temperaturze wobec katalizatora srebrowego.



W skali laboratoryjnej oksirany otrzymuje się najczęściej, utleniając alkeny peroksy kwasami, np. peroksyoctowym, trifluoroperoksyoctowym lub m-chloroperoksybenzoesowym (MCPBA), np.:

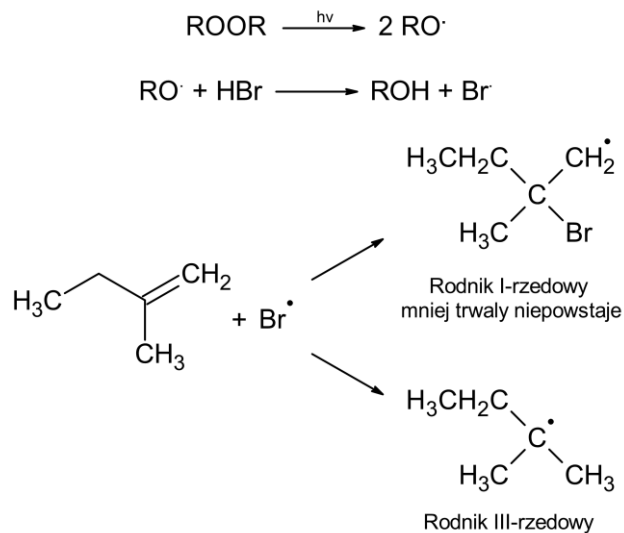


Rodnikowe przyłączenie bromowodoru do wiązania podwójnego. (reakcja Kharascha)

Na początku tego opracowanie przedstawiona była reakcja elektrofilowego przyłączenia halogenowodorów do alkenów, przebiegającą zgodnie z regułą Markownikowa. Jeśli jednak reakcję między alkenem i bromowodorem przeprowadzi się w obecności inicjatorów reakcji rodnikowej, np. nadtlenków organicznych, ROOR, to przyłączenie nastąpi niezgodnie z tą regułą:



Etapem decydującym o szybkości tej reakcji jest utworzenie wiązania atomu bromu z jednym z podwójnie związanych atomów węgla prowadzące do powstania rodnika. Przy omawianiu rodnikowego halogenowania alkanów zwrócono uwagę, że o szybkości reakcji tego typu można wnioskować, rozpatrując trwałość powstającego w najwolniejszym etapie rodnika. Ta zaś zależy od jego rzędowości - wyżej rzędowe rodniki są trwalsze od niżej rzędowych. Na tej podstawie można wyjaśnić obserwowany kierunek przyłączenia atomu bromu do 2-metylobut-1-enu.

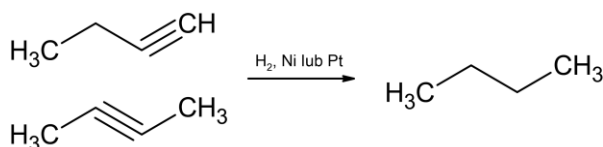


Reakcja ta jest regioselektywna, ale, z powodu płaskiej budowy rodnika, nie jest stereoselektywna. Trzeba pamiętać, że dotyczy ona tylko przyłączenia bromowodoru - chlorowódór i jodowódór jej nie ulegają.

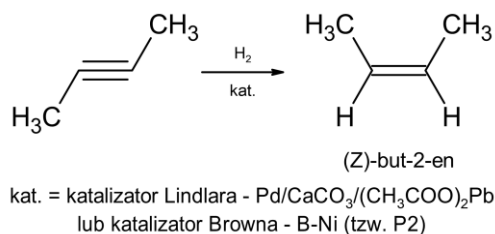
Reakcje alkinów:

Uwodornienie wiązania potrójnego.

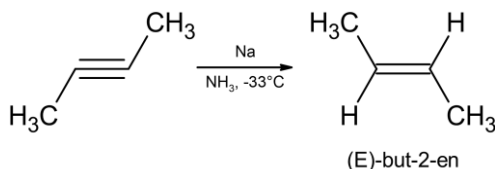
Uwodornienie alkinów gazowym wodorem w obecności katalizatorów metalicznych przebiega bardzo łatwo. Reakcja polega na przyłączeniu (addycji) dwóch cząsteczek wodoru do wiązania potrójnego. Redukując alkiny wobec platyny, palladu czy niklu, utrzymuje się węglowodory nasycone, np.:



Stosując specjalne katalizatory o osłabionej aktywności katalitycznej można redukcję zatrzymać na etapie przyłączenia jednej cząsteczki wodoru. Reakcja przebiega według mechanizmu syn-addycji, co prowadzi do otrzymania (Z)-alkenu. Produktem reakcji but-2-ynu jest w tych warunkach (Z)-but-2-en:

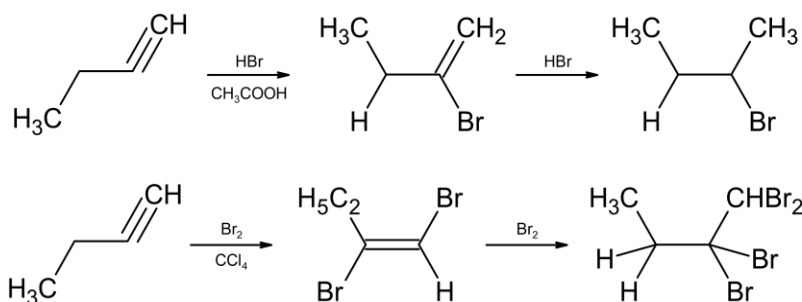


Komplementarny sposób redukcji wiązania potrójnego prowadzący do (E)-alkenu polega na działaniu sodem lub litem w ciekłym amoniaku. W ten sposób z but-2-ynu otrzymuje się (E)-but-2-en:

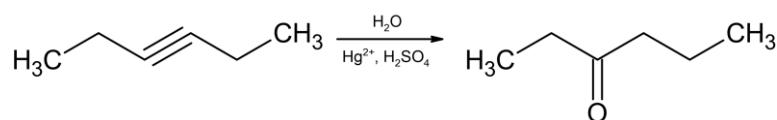


Tej metody redukcji nie można stosować do alkinów terminalnych, które w tych warunkach dają sól nieulegającą pożądanej reakcji.

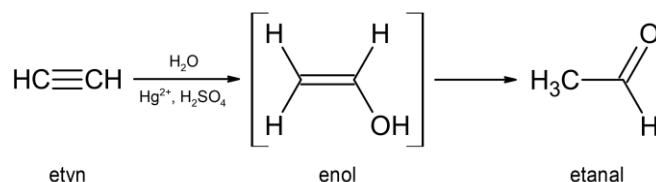
Alkiny podobnie jak alkeny ulegają reakcji przyłączenia elektrofilowego z chloro- i bromowodorem (reakcja przebiega zgodnie z regułą Markownikowa) oraz z chlorem i bromem. Produkty reakcji wskazują, że jest to najczęściej (choć nie zawsze) przyłączenie anty. Stosując równomolowe ilości alkinu i reagenta przyłączającego się, otrzymuje się odpowiednią pochodną alkinu, która może przyłączyć kolejną cząsteczkę reagentu, dając produkt nasycony. Podane przykłady stanowią ilustrację tych reakcji:



Również przyłączenie wody do wiązania potrójnego w środowisku kwaśnym, katalizowane jonami Hg^{2+} , przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. W wyniku tej reakcji powstają ketony:

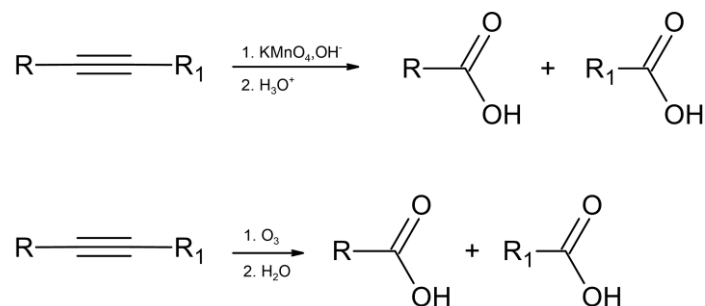


W przypadku niesymetrycznie podstawionych alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym otrzymuje się mieszaninę produktów. Wyjątkiem jest acetylen, który w tych warunkach daje etanal (aldehyd octowy):



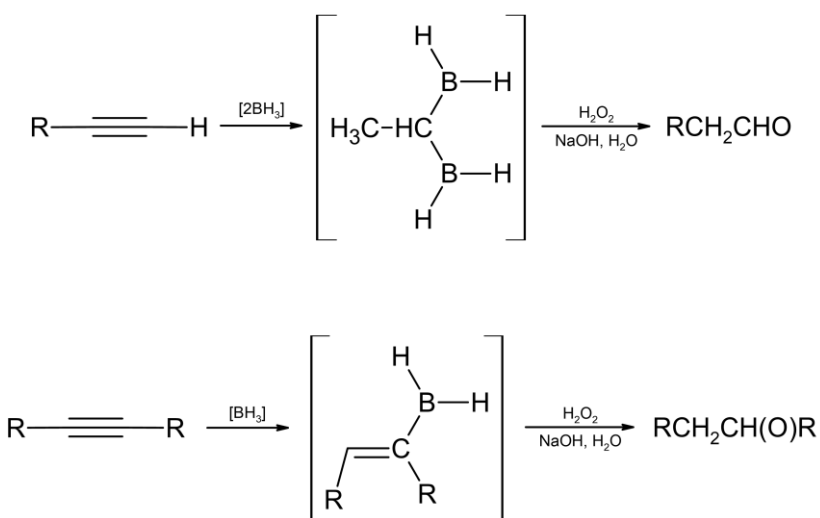
Utlenianie

Pod wpływem takich środków utleniających jak nadmanganian potasu czy ozon wiązanie potrójne ulega rozerwaniu. Produktami reakcji są odpowiednie kwasy karboksylowe, np.:



Borowodorowanie

Alkiny reagują z borowodorem. Alkiny terminalne przyłączają dwie cząsteczki a pozostałe, z powodów sterycznych, jedną cząsteczkę BH_3 . Utlenienie powstałych adduktów nadtlenkiem wodoru w środowisku zasadowym prowadzi do powstania aldehydu (z alkinu terminalnego):



Zadania.

1. Zaproponuj schematy syntez następujących związków z podanych substratów:

- propan-2-olu z propan-1-olu,
- propan-1-olu z propan-2-olu,
- 1-chloropropan-2-olu z propan-2-olu,
- 1-bromo-3-chloropropanu z propenu,
- 3-bromopropan-1-olu z propenu,
- 1,3-dichloropropan-2-olu z propenu,
- 1,3-dibromopropanu z propenu,
- 1,2,3-tribromopropanu z propenu,
- 1-bromo-2-chloropropanu z propenu,
- 2-metylopropanu z 2-metylopropenu,
- 1-bromo-2-metylopropanu z 1-chloro-2-metylopropanu,
- 2-bromo-2-metylopentanu z 1-bromo-2-metylopentanu,
- 3-bromo-2-metylopentan-2-olu z 1-bromo-2-metylopentanu,
- 2-metylocyklopentanolu z 1-metylocyklopentanolu,
- 1-bromo-2-metylocyklopentanu z metylocyklopentanu,
- 3-bromocykloheksenu z bromku cykloheksylu,

2. Jaki terminalny alkin i jaki halogenek należy zastosować w syntezie następujących związków? Podaj schematy reakcji (opcjonalnie reakcje pełne – zalecam chociaż spróbować), uwzględniając różne możliwości przeprowadzenia danej syntezy (o ile jest to możliwe):
- heks-2-yn,
 - 2,2-dimetyloheks-3-yn,
 - 5-metyloheks-2-yn,
 - 4-metyloheks-2-yn,
 - etynylocykloheksan,
 - 1-fenylobut-1-yn,
 - heks-1-en-4-yn.
3. Podaj wzory produktów reakcji but-1-ynu z następującymi reagentami lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:
- HBr (1 mol),
 - HBr (2 mol),
 - Br₂ (1 mol),
 - H₂ (nadmiar)/Pt,
 - H₂/Pd-BaSO₄,
 - H₂O/H₂SO₄/Hg²⁺,
 - NaNH₂ w NH₃ (-33 °C), a następnie CH₃I,
 - NaNH₂ w NH₃ (-33 °C), a następnie (CH₃)₃CBr,
 - CH₃MgBr w Et₂O, a następnie D₂O,
 - Ag(NH₃)₂OH,
 - Cu(NH₃)₂OH,
 - 1) [BH₃], 2) H₂O₂/HO⁻.
4. Podaj wzory produktów reakcji but-2-ynu z następującymi reagentami lub zaznacz, że dana reakcja nie zachodzi:
- HBr (1 mol),
 - HBr (2 mol)
 - Br₂ (1 mol),
 - Br₂ (2 mol),
 - H₂ (nadmiar)/Pt,
 - H₂ /Pd -BaSO₄,
 - Li (metal)/NH₃ (-33°C),
 - H₂O/H₂SO₄/Hg²⁺,
 - Ag(NH₃)₂OH,
 - NaNH₂,
 - 1) [BH₃], 2) H₂O₂/HO⁻.